

# 食品包装内二氧化碳含量指示剂研究

胡云峰<sup>1,2</sup>, 陈君然<sup>1</sup>, 贺业鑫<sup>1</sup>, 崔瀚元<sup>2</sup>, 胡晗艳<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学, 天津 300457; 2. 天津市食品加工工程中心, 天津 300457)

**摘要:** **目的** 为更便捷地指示食品包装袋内CO<sub>2</sub>浓度变化情况,研究一种CO<sub>2</sub>含量指示剂。**方法** 以对pH变化敏感的指示剂为原料,以CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系pH值估算方法为理论基础,运用基于L\*a\*b\*颜色空间的指示溶液颜色比色体系,研究CO<sub>2</sub>含量指示剂。**结果** 通过测得不同CO<sub>2</sub>浓度环境下碳酸溶液的pH值,运用数学分析软件模拟CO<sub>2</sub>浓度与体系中碳酸溶液pH值之间的函数关系,拟合得出了相关性较高的CO<sub>2</sub>含量与pH值的相关性模型。基于此模型,综合考虑色阶数量、颜色变化显著程度等因素,获得了指示剂配方,即甲基红与溴百里酚蓝的质量比为3:2、质量分数为5%的溶液。结合色差显著性、感官分析结果,采用Photoshop软件在L\*a\*b\*空间对颜色进行仿真还原,分析出该指示剂在处于CO<sub>2</sub>的体积分数分别为0,5%,7%,13%,18%,34%,43%,61%,78%的环境时能产生明显的颜色变化。**结论** 甲基红与溴百里酚蓝的质量比为3:2、质量分数为5%的溶液可作为食品包装内CO<sub>2</sub>浓度变化指示剂。

**关键词:** 指示剂; 二氧化碳; 食品包装

**中图分类号:** TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)11-0006-07

## Carbon Dioxide Indicator Used in Food Packaging

HU Yun-feng<sup>1,2</sup>, CHEN Jun-ran<sup>1</sup>, HE Ye-xin<sup>1</sup>, CUI Han-yuan<sup>2</sup>, HU Han-yan<sup>1</sup>

(1. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Food Engineering Center, Tianjin 300457, China)

**ABSTRACT: Objective** In order to indicate the change of the carbon dioxide content in food packaging more conveniently, a kind of carbon dioxide indicator was studied in this paper. **Methods** The paper used pH-sensitive indicators as materials and took the estimation method of pH in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system as the theoretical basis to study carbon dioxide indicator. And the colorimetric system of the indicator color based on Lab color space was also used in the paper. **Results** By means of measuring pH of carbon acid solution under different CO<sub>2</sub> concentrations and using the mathematical analysis software to simulate functional relation between CO<sub>2</sub> concentrations and pH of carbon acid solution, a high correlation model of carbon dioxide content and pH value was derived by model fitting. Based on the model and overall consideration factors such as the quantity of color gradation and color change degree, we got an indicator formula: methyl red: bromothymol blue=3:2 and the concentration was 5%. Combining the significance analysis of chromatic aberration, sensory evaluation and the color simulation, we found that the indicator could produce obvious color changes in the carbon dioxide concentrations of 0, 5%, 7%, 13%, 18%, 34%, 43%, 61% and 78%. **Conclusion** The solution composed of 3/5 methyl red and 2/5 bromothymol blue could be used as a carbon dioxide indicator and the mass concentration of the indicator solution was 5%.

**KEY WORDS:** indicator; carbon dioxide; food package

收稿日期: 2014-03-27

作者简介: 胡云峰(1966—),女,安徽黄山人,硕士,天津科技大学食品营养与安全省部共建教育部重点实验室研究员,主要研究方向为农产品保鲜加工与开发。

气调包装技术是保存食品的一种非常有效的技术,在果蔬、肉制品、奶酪、糕点、啤酒等保存中都有应用<sup>[1-2]</sup>。关于气调保鲜技术,国内外开展了一系列研究。如在肉制品方面,Cachaldora Aida等<sup>[3]</sup>将煮熟的血肠进行CO<sub>2</sub>气调保鲜包装后发现,血肠的保存期得到明显延长;在奶酪方面,Del Caro Alessandra等<sup>[4]</sup>研究发现较高浓度的CO<sub>2</sub>可以明显延长羊乳奶酪的保鲜期;在果蔬方面,Tomas-Barberan F等<sup>[5]</sup>研究发现气调贮藏能够改善果蔬相关酚的特性。我国在此研究领域也取得了巨大成果,已确定了大米、苹果、洋梨、山楂、葡萄、猕猴桃等多种食品的最佳气体比例<sup>[6-7]</sup>。目前,气调包装内的环境受食品自身生命活动和微生物生长繁殖的影响,稳定性较差,气体成分会产生波动,迫切需要一种方便快捷的方法,能够主动“判断”和“指示”包装袋内的气体成分变化。

带有指示功能的智能包装是目前一种非常具有发展潜力的包装技术。它主要通过监测包装内的环境变化,获得包装物在贮运期间的品质和安全性信息,非常有利于食品质量安全控制及食品营养价值保留<sup>[8-10]</sup>。智能包装的指示功能大部分是由包装内置指示剂实现的,这些指示剂可以提供给人们诸如温度、气体变化、pH值变化、挥发性化合物含量变化、微生物损害等信息<sup>[11-15]</sup>。近年来,国内外许多学者已致力于这种新型的智能化食品包装研究,虽然商业化的指示型智能包装还不多见,但已有研究成果被应用或将很快被应用到食品包装的实际生产之中<sup>[16]</sup>。如Yano等<sup>[17]</sup>以酪氨氧化酶(monoamine oxidase)为基础,研制出了一种生物传感器,可以利用它来检测牛肉的新鲜程度;Mulchandani<sup>[18]</sup>和Yano<sup>[19]</sup>等开发了一种电化学传感器,可以用来测定ATP降解的产物;乔磊等<sup>[20]</sup>以挥发性盐基氮作为品质监控指标,研制出碱性脂肪酶型时间温度指示器;谷雪莲等<sup>[21]</sup>根据菌落总数和酸度作为依据,得出时间-温度-货架期曲线,开发出预测牛乳货架期的时间-温度指示器。基于CO<sub>2</sub>敏感型指示剂,韩国的Seok-In Hong<sup>[22]</sup>等人研发出了一种变色薄膜,将泡菜放入其内,可以指示泡菜的成熟度。根据有关人员的研究发现,包装中CO<sub>2</sub>浓度随着泡菜发酵程度越来越高,从而导致了包装内酸度升高,包装薄膜的颜色发生了较为明显的变化。笔者在前人研究的基础上,研发一种可以通过颜色变化指示包装内CO<sub>2</sub>浓度的指示剂,配合气调包装技术,

以期更直观、快捷地为消费者提供包装内食品的新鲜度和安全性信息。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试剂:甲基红(分析纯)、溴百里酚蓝(分析纯)、溴甲酚紫(分析纯)、溴酚红(分析纯)、溴甲酚绿(分析纯)、酚红(分析纯)、高纯级CO<sub>2</sub>(医用级)、高纯级N<sub>2</sub>(医用级)等。

仪器设备:KM20-3型气体混配仪,德国WITT GASETECHNIK公司;PA S/L型气体检测仪,德国WITT GASETECHNIK公司;CM-3600d型色差计,日本KONICA MINOLTA公司;PHS-3C型pH计,上海三信仪表厂。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 建立CO<sub>2</sub>浓度-pH值相关性模型

在具塞玻璃广口瓶内放入装有10 mL纯水的透明玻璃气调小瓶,在常温常压下用气体混配仪调节CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的比例,在0~100%内调节34个梯度的CO<sub>2</sub>含量,将不同CO<sub>2</sub>浓度的预混气体充入小瓶中,待气体成分稳定后维持3 min,测定小瓶中碳酸溶液的pH值<sup>[23-24]</sup>。用数学分析软件模拟回归方程,建立CO<sub>2</sub>浓度与pH值的函数关系,在拟合出方程之后,随机取5个点进行实际pH值测量,验证方程准确度。

#### 1.2.2 选择指示剂

以1.2.1步骤测得的碳酸溶液pH值为依据,选择变色范围在其间的指示剂,将选定的指示剂按照不同的配比复配,并用纯水稀释成浓度为5%的指示溶液,吸取不同配比的指示溶液各5 mL于具塞小玻璃瓶中,用体积分数为100%的CO<sub>2</sub>气体,以3 L/min的流速充入小瓶,观察记录瓶内溶液颜色变化,找出变色最显著、色彩最多的一组<sup>[25]</sup>。

#### 1.2.3 建立基于L\*a\*b\*颜色空间的比色体系

在具塞玻璃广口瓶内放入装有10 mL指示溶液的色差计比色皿,向广口瓶内缓缓充入CO<sub>2</sub>气体,并调节CO<sub>2</sub>浓度,使溶液pH缓慢下降<sup>[26]</sup>。用pH计实时监测色差计比色皿中指示液的pH值变化,在pH值变化0.1左右时及时测量此时溶液的L\*,a\*,b\*值。每组

样品重复测定3次,取平均值。由  $\Delta E_{ab}^* = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2}$ , 按表 1<sup>[27]</sup> 筛选出变化等级明显及以上 (即  $\Delta E_{ab}^* > 5.0$ ) 的点所对应的 pH 值。

由以上得出的颜色显著变化点与指示溶液 pH 值的对应关系,以及模拟得到的 CO<sub>2</sub> 浓度与 pH 值之间的函数关系,找出颜色变化显著时各色度值对应的 CO<sub>2</sub> 浓度。并以此浓度为节点,构建 CO<sub>2</sub> 浓度区间与颜色相对应的比色体系。

以 Photoshop 软件结合选出点的  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  值,还原出原色<sup>[28]</sup>,并将颜色所对应的 CO<sub>2</sub> 浓度进行标注。

表 1 色差 ( $\Delta E_{ab}^*$ ) 的变化等级

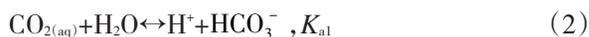
Tab.1 The change levels of chromatic aberration ( $\Delta E_{ab}^*$ )

变化等级	$\Delta E_{ab}^*$
极微	<0.5
轻微	0.5 ~ 1.5
可辨	1.5 ~ 5.0
明显	5.0 ~ 6.0
显著	6.0 ~ 12.0
极显著	>12.0

## 2 结果与分析

### 2.1 CO<sub>2</sub> 浓度与 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系 pH 值相关性

CO<sub>2</sub> 溶于水形成碳酸,使溶液酸性增强,溶液 pH 值下降。在 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 形成碳酸溶液的体系中,可由以下化学平衡关系来描述:



由 Stumm, Morgon, Morshall 和 Franch 算出的 CO<sub>2</sub> 的一、二级电离平衡常数和水的电离常数知,在 0 ~ 150 °C 范围内,  $K_{a1}$  的大小在  $10^{-7} \sim 10^{-6}$  左右,  $K_{a2}$  的大小在  $10^{-11} \sim 10^{-10}$  左右,  $K_w$  的大小在  $10^{-15} \sim 10^{-11}$  左右,以  $K_{a1}$  最大,并且  $K_{a1}$  远远大于  $K_{a2}$  和  $K_w$ 。由此,在 CO<sub>2</sub> 溶于水形成碳酸溶液的过程中,碳酸溶液的一级电离是主要的化学反应(式(2)),在估算 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的 pH 值时,可以忽略水的电离及碳酸的二级电离。由此,这里测得的碳酸溶液 pH 值的变化趋势即反映了 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解程度。通过试验测得 25 °C 时, CO<sub>2</sub> 各浓度

环境对应碳酸溶液 pH 值的结果见表 2。

表 2 25 °C 时 CO<sub>2</sub> 浓度对应碳酸溶液的 pH 值

Tab.2 The pH values of carbonic acid corresponding to CO<sub>2</sub> contents at 25 °C

CO <sub>2</sub> 的体积分数/%	碳酸溶液 pH 值	CO <sub>2</sub> 的体积分数/%	碳酸溶液 pH 值
0	7.08	50.5	5.17
2.7	7.06	54.5	5.07
4.3	7.02	58	4.96
5.3	7.00	61.1	4.89
6.5	6.97	63.4	4.79
7	6.76	66.3	4.65
9.2	6.74	70.6	4.56
11.9	6.62	72.2	4.52
15.6	6.35	75.5	4.46
19.1	6.26	78.7	4.35
21.9	6.06	80.2	4.29
26	5.84	83	4.24
29.7	5.78	86.6	4.19
32.7	5.64	88.3	4.16
36.4	5.51	90.7	4.12
40.3	5.40	93.3	4.10
42.2	5.35	100	4.05
46.8	5.26		

### 2.2 CO<sub>2</sub> 浓度-pH 值相关性模型

由以上测得的不同 CO<sub>2</sub> 浓度环境下碳酸溶液的 pH 值,运用数学分析软件模拟 CO<sub>2</sub> 浓度与体系中碳酸溶液 pH 值之间的函数关系,见图 1。

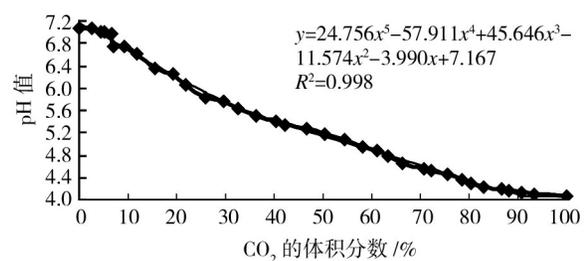


图 1 CO<sub>2</sub> 浓度-pH 值对应关系

Fig.1 Correspondence between CO<sub>2</sub> content and pH

由图 1 知,环境体系中随着 CO<sub>2</sub> 浓度的增加,导致体系中 CO<sub>2</sub> 的溶解量增大,碳酸溶液的 pH 值降低。CO<sub>2</sub> 的体积分数在 0 ~ 6.5% 之内变化时,溶液 pH 从

7.08 下降到 6.97, 仅下降 0.11, 此时曲线比较平滑, 说明环境中 CO<sub>2</sub> 的体积分数在此范围内变化时对体系中碳酸 pH 值影响较微弱; 在 CO<sub>2</sub> 的体积分数超过 6.5% 时, 曲线的斜率明显变大, 说明在此期间 CO<sub>2</sub> 的体积分数变化对体系中碳酸 pH 值影响开始变得显著。这种显著的影响一直持续到 CO<sub>2</sub> 的体积分数接近 80% 的时候; 在 CO<sub>2</sub> 的体积分数大于 80% 之后, 曲线又变得较平滑, 由于 CO<sub>2</sub> 溶解度在某温度下有极限值, 当碳酸合成速度接近分解速度时达到最大溶解度, pH 变化也就相对平稳; 在 CO<sub>2</sub> 的体积分数大于 90% 时, 曲线斜率接近零, 由此分析当 CO<sub>2</sub> 的体积分数超过 90% 时, 在该试验所用液体量和试验温度下, 在试验测定时间内碳酸溶液已基本达到饱和, 故当 CO<sub>2</sub> 的体积分数从 90% 变化到 100% 提高了 10% 时, pH 仅下降了 0.07。又由于 CO<sub>2</sub> 的溶解度会受诸多因素影响, 如体系压力、温度、流体流动方式等, 故该试验只以温度为 25 °C、体系压力为 1 个标准大气压的情况为代表, 研究体系中 CO<sub>2</sub> 的体积分数与碳酸溶液 pH 值的相关变化趋势, 并在此环境条件下继续开展后续试验研究。

由以上数据拟合出 CO<sub>2</sub> 浓度与 pH 值的相关性模型为:

$$y=24.756x^5-57.911x^4+45.646x^3-11.574x^2-3.990x+7.167$$

$$R^2=0.998$$

式中:  $x$  为 CO<sub>2</sub> 的体积分数;  $y$  为 pH 值。

相关系数  $R^2=0.998$ , 表明此模型适用于该温度、压强下体系中的 CO<sub>2</sub> 浓度对应碳酸 pH 值的预测。

### 2.3 CO<sub>2</sub> 指示剂筛选

基于标准大气压下碳酸的 pH 值范围约为 7.0 ~ 4.0, 由此选择了见表 3 的几种指示剂, 并从中筛选出合适的研究对象。

由表 3 可以看出, 溴甲酚绿和溴甲酚紫由于配制过程中会用到 NaOH 溶液, 会带入碱性离子, 故排除。酚红指示范围偏中性和碱性, 覆盖碳酸溶液 pH 范围小, 排除。溴酚红在 pH 为 5.0 时呈黄色, 溴百里酚蓝在 pH 6.0 时呈黄色, 二者变色范围有重合, 在指示 pH 5.0 ~ 6.0 范围内时容易混淆, 将溴酚红排除。由此, 选择甲基红和溴百里酚蓝作为 pH 值敏感指示剂研究对象。

分别按甲基红与溴百里酚蓝的质量比为 4:3, 3:2,

表 3 6 种 pH 敏感指示剂

Tab.3 6 kinds of pH-sensitive dyes

指示剂	变色范围	变色情况	配制方法
酚红	6.5 ~ 7.8	柠檬黄—紫红	0.1 g 指示剂溶于 100 mL 乙醇(20%) 中
溴甲酚绿	3.8 ~ 5.4	黄—蓝	0.1 g 于 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液中溶解
溴甲酚紫	5.2 ~ 6.8	黄—紫	0.1 g 于 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液中溶解
甲基红	4.4 ~ 6.2	红—黄	0.1g 指示剂溶于 100 mL 乙醇(60%) 中
溴百里酚蓝	6.0 ~ 7.6	黄—蓝	0.1 g 指示剂溶于 100 mL 乙醇(20%) 中
溴酚红	5.0 ~ 6.8	黄—红	0.1 g 指示剂溶于 100 mL 乙醇(20%) 中

2:1, 1:1, 1:2, 2:3, 3:4 复配成指示溶液, 其颜色变化情况见表 4, 共有蓝绿、墨绿、浅绿、棕绿、棕黄、亮黄、深黄、橘黄、橘红和红等 10 种色彩。

由表 4 可以看出, 当甲基红含量多于溴百里酚蓝时, 溶液最终颜色能够变为红色或偏红色, 但甲基红含量过高(如甲基红与溴百里酚蓝的质量比为 2:1) 的时候, 溶液颜色暗淡, 变色过程不够明亮清晰, 舍弃该组; 当溴百里酚蓝的量大于甲基红时, 溶液起始颜色偏向于蓝绿色, 较甲基红多了一个色阶, 但是到后期的终点颜色只停留在橘黄色而达不到红色, 且变色进入黄色阶段后颜色过渡不明显, 所以舍弃溴百里酚蓝含量多于甲基红的 3 组。对于剩下的 3 组, 质量比为 1:1 组相对于其他两组少了一个墨绿的色阶而舍弃; 甲基红与溴百里酚蓝质量比为 4:3 组相对于 3:2 组的实

表 4 不同配比指示溶液颜色变化情况对比

Tab.4 Color contradistinction of dye solution at different ratios

溶液配比	初始颜色	明显色阶	颜色变化特点	最终颜色
4:3	浅绿	9	颜色明亮, 变化明显	近红
3:2	墨绿	9	颜色明亮, 变化明显	红
2:1	墨绿	9	颜色偏黑, 不明亮	红
1:1	浅绿	8	颜色明亮, 后期黄色过度不明显	橘红
1:2	蓝绿	7	后期黄色占主导, 颜色变化不明显	橘黄
2:3	蓝绿	7	颜色明亮, 后期黄色过度不明显	橘黄
3:4	浅绿	8	颜色明亮, 变化明显	近橘红

际差异不大,但考虑到稀释10倍时3:2的比例更方便易行,最后选择甲基红与溴百里酚蓝的质量比为3:2作为变色指示剂。

## 2.4 基于L\*a\*b\*颜色空间的指示溶液色度值

用缓冲溶液调配不同pH值的指示溶液,并测它们的 $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ 值。结果表明:随着pH值的减小,样品 $a^*$ 值从负值变为正值,且呈逐渐增大的趋势,说明样品颜色在L\*a\*b\*颜色空间B区的分量由绿色到红色过渡样品 $L^*$ 值先增大后减小,样品亮度经历了由暗到明,再由明到暗的变化过程;样品 $b^*$ 值一直为正,且先增大后减小,说明样品颜色在L\*a\*b\*颜色空间C区分量黄色区域渐变。

以 $\Delta E_{ab}^*$ 为研究对象,对相邻样品、相隔样品、相隔两个和相隔3个样品的颜色进行色差分析,结果见表5。在表5中, $\Delta E_{ab0}^*$ 表示相邻样品色差, $\Delta E_{ab1}^*$ , $\Delta E_{ab2}^*$ , $\Delta E_{ab3}^*$ 分别表示相隔1,2,3个样品的样品间色差。

由表1可知,色差值 $\Delta E_{ab}^* > 5$ 时说明2种颜色差异明显。通过表5中 $\Delta E_{ab0}^*$ 一系列数值,可以筛选出颜色变化明显的相邻样品编号有9组,分别是:1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6, 6-7, 17-18, 18-19, 26-27。由此可以看出,1~6号样品与其附近的样品颜色均差异明显,将这些样品的色彩保留;6号与7号差异明显,保留7号;18号样品与相邻样品颜色差异也明显,因此若17号样品色彩保留,则18号、19号样品一定被保留。再根据后续隔点间色差继续考察可以或可能被保留的样品色彩。

结合 $E_{ab0}^*$ 与值 $\Delta E_{ab1}^*$ 值分析可知9号和11号色彩可以保留,由于11号与14号之间的 $\Delta E_{ab2}^* < 5$ ,舍弃14号。由表5中 $E_{ab3}^*$ 数值分析可以看出,相隔3个样品间的色差已全部大于5,说明任意相隔3个样品的颜色差异程度都很明显,因此可隔3个样品保留15号。因表5中15号与17号之间的 $\Delta E_{ab1}^* > 5$ , $\Delta E_{ab0}^*$ 的一系列数值结果分析表明17,18,19的颜色差异明显,因此17,18,19的色彩可以全部保留。再由19号隔3个样品保留23号,由23号隔3个样品保留27号,27号与30号样品间色差为6.83,大于5,保留30号。由于22和23好色差为4.87接近5,因此也保留22号的样品色彩。

综上所述,被保留的样品有:1~7,9,11,15,17~19,22,23,27,30号,共17个。这17个样品颜色的 $L^*$ ,

表5 样品间色差分析

Tab.5 Chromatism Analysis of the samples

编号	$\Delta E_{ab0}^*$	$\Delta E_{ab1}^*$	$\Delta E_{ab2}^*$	$\Delta E_{ab3}^*$
1	相邻样品	相隔样品	相隔样品	相隔样品
2	16.24	1个	2个	3个
3	7.07	22.25	—	—
4	9.44	16.21	31.53	—
5	4.77	14.21	20.93	36.20
6	5.33	10.06	19.45	26.17
7	5.09	10.41	15.11	24.43
8	3.35	8.41	13.69	18.35
9	4.74	8.06	13.10	18.36
10	2.24	6.93	10.24	15.25
11	2.95	5.19	9.88	13.18
12	1.31	2.53	4.69	9.21
13	3.41	2.43	5.37	7.59
14	1.96	4.54	3.97	6.87
15	3.94	5.69	8.40	7.90
16	3.32	7.16	8.98	11.50
17	4.27	7.59	11.41	13.26
18	6.81	10.63	13.82	17.30
19	5.32	10.15	14.42	17.73
20	3.73	3.13	7.57	11.68
21	3.11	1.06	4.45	9.81
22	4.70	7.11	4.32	8.92
23	4.87	9.24	11.90	8.85
24	2.19	7.00	11.35	13.99
25	2.03	0.62	5.03	9.52
26	4.55	2.69	4.83	9.51
27	5.57	9.94	8.11	10.21
28	3.17	7.72	12.26	10.37
29	1.51	3.90	9.00	13.52
30	3.43	4.91	6.83	12.26

$a^*$ , $b^*$ 值所对应的pH值见表6。

由表6可知,当指示溶液pH值分别处于7.08, 6.95, 6.84, 6.67, 6.52, 6.47, 6.27, 6.11, 5.95, 5.78, 5.62, 5.52, 5.42, 5.34, 5.08, 4.87, 4.37时,溶液颜色理论上有明显差异。

## 2.5 17个样品基于Photoshop的仿真颜色还原

对由表6得出的差异明显的17个样品颜色,通过Photoshop软件在L\*a\*b\*模式下进行色彩还原,还原出17个纯色颜色涂层,将17组颜色涂层拼接成一条色谱

表6 色差显著样品对应的 $L^*, a^*, b^*$ 值及pH值

Tab.6 The  $L^*a^*b^*$  value and pH of chromatism significant samples

编号	$L^*$	$a^*$	$b^*$	pH
1	29.32	-30.43	21.57	7.08
2	38.24	-25.93	34.37	6.95
3	38.36	-21.38	39.77	6.84
4	42.04	-15.74	46.40	6.67
5	43.87	-12.67	49.55	6.52
6	45.48	-8.59	52.58	6.47
7	47.79	-1.44	56.34	6.27
8	48.44	5.03	58.77	6.11
9	49.20	10.08	60.42	5.95
10	48.29	15.70	60.40	5.78
11	47.02	23.12	59.44	5.62
12	43.57	27.96	56.11	5.52
13	44.22	32.23	57.14	5.42
14	44.48	36.83	56.23	5.34
15	41.53	43.11	55.29	5.08
16	38.56	48.94	50.50	4.87
17	18.24	45.38	51.02	4.37

带,见图2。



图2 以Photoshop软件还原出的17个样品颜色的比色带  
Fig.2 Colourimetric card of 17 samples simulated by Photoshop

从图2中可分辨得出17种颜色,但相邻色块间颜色变化并非特别明显,结合实际眼睛感官得到的结论,筛选出颜色变化明显的9个色块,分别是1,2,3,5,7,11,14,16,17。

由模型 $y=24.75x^5-57.91x^4+45.64x^3-11.57x^2-3.990x+7.167$ ,将CO<sub>2</sub>的体积分数以1%的梯度上升方式在0~100%之间取100个点带入此方程,可得到100个预测pH值,由所还原的9个色块的pH值可找到对应CO<sub>2</sub>的体积分数分别是0,5%,7%,13%,18%,34%,43%,61%,78%。将指示溶液分别在以上CO<sub>2</sub>浓度环境下处理,得到变色后溶液,测定其 $L^*, a^*, b^*$ 值,结果见表7。

由表7可以看出,在CO<sub>2</sub>的体积分数小于18%时,指示剂 $a^*$ 值一直为负,说明指示剂颜色是偏向绿色的, $a^*$ 值一直增大,说明指示剂在 $L^*a^*b^*$ 颜色空间B区

表7 实测时CO<sub>2</sub>浓度对应的溶液 $L^*, a^*, b^*$ 值

Tab.7  $L^*a^*b^*$  value of the solution corresponding to CO<sub>2</sub> content for reality

编号	CO <sub>2</sub> 的体积分数/%	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	$dE^*_{ab}(D65)$
1	0	28.95	-31.76	21.32	—
2	5	37.95	-25.13	33.94	16.86
3	7	36.95	-21.32	39.53	6.84
4	13	44.76	-12.03	49.75	15.87
5	18	48.01	-1.83	57.18	13.03
6	34	46.46	22.98	59.52	24.97
7	43	44.34	35.74	56.83	13.21
8	61	37.95	47.98	49.26	15.75
9	78	35.32	54.19	47.84	6.89

的颜色分量正由绿色向红色过渡;当CO<sub>2</sub>体积分数大于18%时, $a^*$ 值为正且一直呈上升趋势,说明CO<sub>2</sub>超过18%时,指示剂在红色区域变化,并且红颜色越来越浓郁。样品 $b^*$ 值一直为正,说明指示剂在 $L^*a^*b^*$ 颜色空间C区内的颜色分量一直在黄色范围内变化。

由 $dE^*_{ab}$ 值可以看出,相邻样品间色差均大于5,颜色变化显著,说明模型预测的值与实际相符,在图2中筛选出的9个点可以建立比色模型。

将表7中测得的实际样品 $L^*, a^*, b^*$ 值用Photoshop软件还原色彩做成比色卡,见图3。

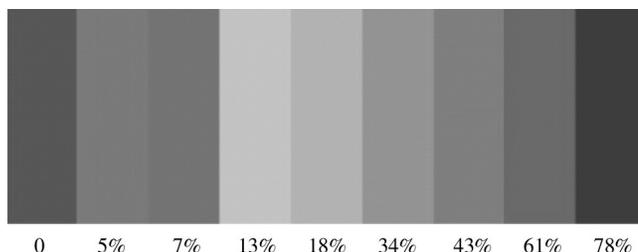


图3 以Photoshop软件还原出的9个样品颜色的比色带  
Fig.3 Colourimetric card of 9 samples simulated by Photoshop

### 3 结语

1) 在25℃,1个标准大气压环境下,通过大量试验数据分析,拟合出CO<sub>2</sub>浓度与pH值的关系基本符合以下的多项式模型:

$$y=24.756x^5-57.911x^4+45.646x^3-11.574x^2-3.990x+7.167$$

$$R^2=0.998$$

模型相关系数  $R^2=0.998$ , 表明在一定的温度压强下,  $\text{CO}_2$  浓度与处于该浓度下的碳酸溶液 pH 值关系密切。

2) 考虑到色阶数量、颜色变化显著程度等因素, 按甲基红与溴百里酚蓝的质量比为 3:2、质量分数为 5% 配置指示溶液, 适合作为该试验的变色研究对象。结合色差显著性、感官分析结果, 采用 Photoshop 软件在  $L^*a^*b^*$  颜色空间对颜色进行仿真还原, 分析出指示剂在处于  $\text{CO}_2$  的体积分数分别为 0, 5%, 7%, 13%, 18%, 34%, 43%, 61%, 78% 的环境时能产生明显的颜色变化, 可以作为  $\text{CO}_2$  浓度指示剂。

#### 参考文献:

- [1] GILL G O, TAN K H. Effect of Carbon Dioxide on Growth of Meat Spoilage Bacteria[J]. Appl Environm Microbiol, 1980, 39(4):317—319.
- [2] JAEXSENS L, DEVLIEGHERE F, FALEATO P. Behaviour of Listeria Monocytogens and Aeromonas spp on Fresh Cut Produce Packaged under Equilibrium Modified Atmosphere[J]. J Food Prot, 1999, 62(10):1128—1135
- [3] CACHALDORA A, GARCIA G, LORENZO J M, et al. Effect of Modified Atmosphere and Vacuum Packaging on Some Quality Characteristics and the Shelf-life of "morcilla", a Typical Cooked Blood Sausage[J]. Meat Science, 2013, 93(2):220—225.
- [4] DEL C A, SANGUINETTI A M, FADDA C. Extending the Shelf Life of Fresh ewe's Cheese by Modified Atmosphere Packaging[J]. International Journal of Dairy Technology, 2012, 65(4):548—554.
- [5] TOMAS B, ESPINJ C. Phenolic Compounds and Related Enzymes as Determinants of Quality in Fruits and Vegetables[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2001, 81(9):853—876.
- [6] 王东, 张莉姝, 翟爱华.  $\text{CO}_2$  气调保藏大米试验效果的研究[J]. 农产品加工(学刊), 2009, 181(8):18—23.  
WANG Dong, ZHANG Li-shu, ZHAI Ai-hua. Experimental Effects on Rice by  $\text{CO}_2$  Controlled Atmosphere Storage[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2009, 181(8):18—23.
- [7] 苏大庆, 王则金. 我国果蔬气调冷藏保鲜的现状与展望[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2002, 30(增刊):704—708.  
SU Da-qing, WANG Ze-jin. The Current Situation and Prospect of Controlled Atmosphere and Cold Storage of Fruit and Vegetable to Preserve Freshness in my Nation[J]. Journal of Fuzhou University(Natural Science), 2002, 30(s):704—708.
- [8] 刘东红, 吕飞, 叶兴乾. 食品智能包装体系的研究进展[J]. 农业工程学报, 2007, 23(8):286—290.  
LIU Dong-hong, LYU Fei, YE Xing-qian. Overview on Food Intelligent Packaging System[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(8):286—290.
- [9] DE K N, VANBEEST M, RIJK R, et al. Active and Intelligent Packing: Applications and Regulatory Aspects[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(4):144—162.
- [10] RIJK R, VANBEEST M, DEKRUIJF N, et al. Active and Intelligent Packing Systems and the Legislative Aspects[J]. Food Packing Bulletin, 2002, 10(9):2—10.
- [11] TAOUKIS P S, LABUZA T B. Time-temperature Indicators[J]. Food Technology, 1991, 45(10):70—82.
- [12] MILLS A. Oxygen Indicators and Intelligent Inks for Packaging Food[J]. Chemical Society Reviews, 2005, 34(12):1003—1011.
- [13] WOLFBEIS O S, LIST H. Method for Quality Control of Packaged Organic Substances and Packaging Material for Use With this Method. US Patent, 540782[P]. 1995.
- [14] HORAN T J. Method for Determining Deleterious Bacterial Growth in Packaged Food Utilizing Hydrophilic Polymers: US Patent, 6149952[P]. 2000.
- [15] BODENHAMER W T. Method and Apparatus for Selective Biological Material Detection. US Patent, 6051388[P]. 2000.
- [16] 孙媛媛. 食品新鲜度指示型智能包装的研究与应用[J]. 包装学报, 2012, 4(3):16—20.  
SUN Yuan-yuan. Research and Application of Freshness Indicative Smart Packaging for Food[J]. Packaging Journal, 2012, 4(3):16—20.
- [17] YANO Y, KATAHO N, WATANBE M, et al. Changes in the Concentration of Biogenic Amines and Application of Tyramine Sensor During Storage of Beef[J]. Food Chemistry, 1995, 54(10):155—159.
- [18] MULCHANDANI A, MALE K B, LUONG J H. Development of a Biosensor for Assaying Postmortem Nucleotide Degradation in Fish Tissues[J]. Biotechnology & Bioengineering, 1990, 35(12):739—745.
- [19] YANO Y, KATAHO N, WATANABE M, et al. Evaluation of Beef Ageing by Determination of Hypoxanthine and Xanthine Contents: Application of a Xanthine Sensor[J]. Food Chemistry, 1995, 52:439—445.
- [20] 乔磊, 卢立新, 唐亚丽, 等. 酶型时间温度指示器监测冷鲜猪肉贮藏货架期[J]. 农业工程学报, 2013, 29(13):263—

- (FEA) Applied to Polyethylene Foam Cushions in Package Drop Tests[J]. Packaging Technology and Science, 2005, 18(1):29—38.
- [9] GB/T 4857.7—2005, 正弦定频振动试验方法[S]. GB/T 4857.7—2005, Sinusoidal Vibration Test Method at Constant Frequency[S].
- [10] 张沙, 钱怡. 电磁炉包装件的振动特性仿真[J]. 包装工程, 2012, 33(23):56—60.  
ZHANG Sha, QIAN Yi. Vibration Characteristic Simulation Analysis of the Induction Cooker Package[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(23):56—60.
- [11] 吕建国, 康士廷. Ansys Workbench14有限元分析自学手册[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2013.  
LYU Jian-guo, KANG Shi-ting. Ansys Workbench14 Self-study Handbook of Finite Element Analysis[M]. Beijing: Posts and Telecom Press, 2013.
- [12] NYGARDS M. Modelling the Out-of-plane Behaviour of Paperboard[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2009, 24(1):72—76.
- [13] BAUM G A, BRENNAN D C, Habeger C C. Orthotropic Elastic-constants of Paper[J]. Tappi, 1981, 64(8):97—101.
- [14] ALLANSSON A. Stability and Collapse of Corrugated Board [D]. Sweden; Lund University, 2001.
- [15] 段艳健, 钱怡. 基于 Ansys Workbench 的瓦楞纸箱抗压性能仿真研究[J]. 包装工程, 2012, 33(9):23—26.  
DUAN Yan-jian, QIAN Yi. Buckling and Post-buckling Research of Corrugated Paperboard Based on ANSYS Workbench[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(9):23—26.

(上接第 12 页)

- 269.
- QIAO Lei, LU Li-xin, TANG Ya-li, et al. Monitoring Storage Shelf Life for Chilled Fresh Pork Using Enzymatic Time-temperature Indicator[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(13):263—269.
- [21] 谷雪莲, 杜巍, 华泽利, 等. 预测牛乳货架期的时间-温度指示器的研制[J]. 农业工程学报, 2005, 21(10):142—146.  
GU Xue-lian, DU Wei, HUA Ze-zhao, et al. Development of Time-temperature Indicator to Predict Shelf Life of Milk[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(10):142—146.
- [22] SEOK I H, WAN S P. Use of Color Indicators as an Active Packaging System for Evaluating Kimchi Fermentation[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 46(13):67—72.
- [23] FERNANDEZ J F, CANNAS R, SPICHIGER S, et al. Optical CO<sub>2</sub> Sensing Layers for Clinical Application Based on pH Sensitive Indicators Incorporated into Nanoscopic Metal Oxide Supports[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2007, 128(1):145—153.
- [24] 丁靖, 熊焰, 虞大红. CO<sub>2</sub>在离子液体中溶解度的实验测定与模型化方法[J]. 化工进展, 2012, 31(4):732—741.  
DING Jing, XIONG Yan, YU Da-hong. Solubility of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids-measuring and Modeling Methods[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(4):732—741.
- [25] HONG S I, PARK W S. Development of Color Indicators for Kimchi Packaging[J]. Journal of Food Science, 1999, 64(2):255—257.
- [26] NOPWINYUWONG A, TREVANICH S, SUPPAKUL P. Development of a Novel Colorimetric Indicator Label for Monitoring Freshness of Intermediate-moisture Dessert Spoilage [J]. Talanta, 2010, 81(3):1126—1132.
- [27] 王成龙, 刘佼佼, 苏东华, 等. Vita 比色板各色片间色差及意义[J]. 口腔医学, 2012, 32(4):220—222.  
WANG Cheng-long, LIU Jiao-jiao, SU Dong-hua, et al. Color Difference in Vita Shade and its Significance[J]. Stomatology, 2012, 32(4):220—222.
- [28] 何能斌, 杜云海. 基于 Lab 颜色空间的彩色等差线骨架线的提取[J]. 河南科学, 2008, 26(11):1324—1326.  
HE Neng-bin, DU Yun-hai. Extraction Method of Isochromatic's Skeleton Based on Lab Color space[J]. Henan Science, 2008, 26(11):1324—1326.